

GRAPHITE 1993

ÉTAT NATUREL : dans les gisements, le graphite se présente :

- Sous forme de "mouchetures", paillettes de 2 à 3 mm disséminées dans des roches métamorphiques (gneiss, micaschistes). Sa teneur peut atteindre jusqu'à 90 %. Le graphite chinois provient, pour sa plus grande partie, de ce type de gisement.
- Sous forme de filon dans des veines qui peuvent atteindre plusieurs m d'épaisseur. La teneur des veines peut varier entre 75 et 100 %.
- Sous forme "amorphe" (terme impropre car le graphite est cristallisé) de fines particules dans des gisements, en général, plus jeunes que les précédents.

Productions : en 1987, en milliers de t. Monde : 570.

Chine	185	Autriche	39	Corée du Nord	25
Corée du Sud	100	Mexique	37	Allemagne	14
ex URSS	84	Inde	27	Zimbabwe	14
Brésil (en 1986)	47	Tchécoslovaquie	25	Madagascar	13

- La production chinoise provient, principalement, des provinces de Shandong (60 000 t/an) et Heilongjiang (30 000 t/an).
- En Autriche, les gisements sont situés en Styrie (Steiermark) et en Basse Autriche.
- Madagascar produit du graphite depuis 1907, de qualité exceptionnelle. Exploité à ciel ouvert, la teneur, de 3 à 10 % est concentrée, par flottation, à 85 - 90 %.

Réserves mondiales : estimées plusieurs centaines de millions de t.

Situation française : en 1987.

- Pas de gisement exploité.
- Importations : 5 864 t (Chine : 23 %, Allemagne : 23 %, Autriche : 13 %).
- Exportations : 567 t.

Utilisations :

Surtout utilisé pour ses qualités réfractaires (briques, creusets), lubrifiantes et sa résistance chimique.

Secteurs d'utilisation :

Sidérurgie	33 %	Industries chimiques	8 %
Fonderies	18 %	Lubrifiants	6 %
Réfractaires	17 %	Crayons	2 %

Crayons : inventé par Nicolas-Jacques Conté, en 1794, le crayon graphite actuel est consommé au rythme de 50 millions d'unités par jour dont 540 000 en France. La

mine est constituée par un mélange d'argile et de graphite. La société Conté (filiale de Bic) a réalisé en 1992 un chiffre d'affaires de 475 millions de F et elle produit, par jour, de 700 000 à 800 000 crayons en bois. Cette société vient de mettre sur le marché un nouveau crayon (baptisé Evolution) dont tous les composants, y compris la mine, sont fabriqués, par extrusion, à partir du même polymère de base. La production est de 120 000 unités/j dans l'usine de Boulogne-sur-Mer.

GRAPHITE ARTIFICIEL ET MATÉRIAUX EN CARBONE

Ils possèdent de meilleures propriétés mécaniques que le graphite naturel (les particules de graphite sont liées entre elles par une phase vitreuse).

Pyrolyse et graphitisation : ces matériaux sont obtenus par pyrolyse (décomposition thermique en l'absence d'agents chimiques extérieurs) de substances organiques telles que les houilles, le pétrole, les polymères, les hydrocarbures, les brais (obtenus par distillation des goudrons). La pyrolyse se traduit par le départ des matières volatiles contenues dans les matières premières, par la rupture de liaisons dans les hydrocarbures, par des polymérisations et par l'élimination de l'hydrogène. De façon générale, la pyrolyse est effectuée en chauffant progressivement les matières premières jusqu'à environ 1 000°C.

Lorsque le chauffage est réalisé rapidement à haute température, en phase gazeuse, on obtient les noirs de carbone et les pyrocarbones (voir plus loin).

Lorsque la pyrolyse se traduit par un ramollissement des matières premières (par formation d'une phase liquide) on a cokéfaction : on obtient ainsi le coke (voir plus loin) et les produits carbonés aptes à la graphitisation. La formation d'une phase liquide qui facilite la mobilité des molécules permet aux molécules aromatiques polycondensées de s'orienter en couches parallèles qui faciliteront ainsi la formation de graphite tridimensionnel. Les microcristaux de graphite ont de l'ordre de quelques nm.

La graphitisation effectuée vers 2 500 - 3 000°C se traduit par l'élimination de défauts dans les cristallites et le grossissement de celles-ci qui atteignent quelques dizaines à quelques centaines de nm.

Matières premières : les matériaux en graphite artificiel sont souvent utilisés dans des applications qui demandent une grande pureté du graphite. Pour cette raison, on utilise principalement comme matière première le coke de pétrole. Sur une production mondiale annuelle de l'ordre de 25 millions de t de coke de pétrole, environ 1/3 est utilisé pour élaborer des produits carbonés. Sont également utilisés les cokes de brai, l'antracite calciné et le graphite récupéré lors de l'usinage de pièces en graphite et qui est ainsi recyclé.

Fabrication : les matières premières calcinées sont broyées puis mises en forme à l'aide d'un liant (goudron ou surtout brais utilisés à 150-180°C). La mise en forme est effectuée par extrusion pour des sections jusqu'à 50 mm de diamètre, par pressage hydraulique jusqu'à 1,2 m, par vibrotassage ou pilonnage pour des diamètres supérieurs. Les produits obtenus appelés produits crus sont comparables à des produits céramiques avant cuisson.

Cuisson : elle consiste à réaliser la pyrolyse du liant, ce qui se traduit par un départ de matières volatiles et un retrait du produit qui peut atteindre jusqu'à 35 % en volume. Afin d'éviter, dans le matériau, des contraintes internes importantes, la vitesse de chauffage ne dépasse pas 1°C par heure lorsque les pièces ont un volume important. La cuisson est réalisée entre 800 et 1 200°C dans des fours à chambre ou à sole mobile.

Imprégnation primaire : après cuisson, le produit peut subir une imprégnation primaire qui a pour but de diminuer la porosité (qui peut atteindre 30 % du volume) créée lors de la cuisson. L'imprégnant est en général du brai de houille qui par chauffage ultérieur (par exemple lors de la graphitisation) donnera un squelette carboné qui en étayant les parois des pores augmentera la résistance mécanique du matériau. L'imprégnation est effectuée entre 150 et 180°C sous 8 à 30 bar dans des autoclaves, les pièces à imprégner ayant été préalablement dégazées sous vide.

Graphitisation : ne concerne qu'une partie de la production de produits en carbone. Elle est effectuée vers 3 000°C par chauffage par effet Joule (dans des fours Acheson ou unifilaires) ou par induction (pour les produits de faibles dimensions). Lorsque le chauffage est réalisé par effet Joule, les pièces doivent être en contact les unes aux autres ou liées par de la poudre de graphite. Le calorifugeage du four qui peut représenter de 3 à 7 fois le poids des pièces à graphitiser est assuré par de la poudre de produit en carbone. Un cycle de graphitisation dure de 1 à 3 semaines dont 8 heures à 3 jours sous tension. L'intensité mise en jeu peut atteindre 120 000 A. L'énergie consommée est de 3 000 à 6 000 kWh/t.

Après graphitisation, les produits peuvent subir, en fonction des utilisations futures, des imprégnations secondaires, par des résines, des métaux, des verres, du pyrocarbone ou par du phosphate d'aluminium qui diminue l'oxydation des anodes destinées à l'électrometallurgie de l'aluminium. Des purifications (élimination du vanadium, du sodium, par traitement à haute température à l'aide d'halogènes) ou le dépôt de revêtements protecteurs (en SiC...) sont également réalisés.

Producteurs : en France, Carbone Lorraine, filiale à 64 % de Pechiney. En 1993 :
- Chiffre d'affaires : 2 milliards de F dont 63 % à l'étranger.
- Répartition du chiffre d'affaires :

Applications électriques	42 %	Génie chimique	14 %
--------------------------	------	----------------	------

Protection électrique (fusibles)	18 %	Étanchéité	10 %
----------------------------------	------	------------	------

- N°1 mondial pour la fabrication de balais pour moteurs électriques.
- Effectif : 4 671 personnes dont 2 496 hors de France.
- 52 établissements industriels dans 32 pays.

Utilisations :

Secteurs d'utilisation des matériaux en carbone : dans le monde, en 1990, en valeur.

Anodes pour l'élaboration de Al	41 %	Électrolyses, chimie	4 %
Électrodes pour fours à arc	30 %	Freins, joints, coussinets	3 %
Balais, contacts, capteurs	8 %	Électroérosion, charbons d'arc	2 %
Fibres	6 %	Nucléaire, médical, laboratoires	1 %
Moules, tuyères, garnissages	5 %		

Électrometallurgie de l'aluminium : annuellement, dans le monde, 6 millions de t d'anodes et plusieurs dizaines de milliers de t de cathodes. La consommation d'anodes est de 450 kg/t de Al. Chaque anode pèse plus de 1 t. Leur production est en général intégré dans l'usine d'aluminium. Elles sont préparées par vibrotassage à partir de coke de pétrole et la cuisson est effectuée à 1 100°C dans des fours à chambres à feux tournants. Le traitement de graphitisation n'est pas nécessaire. Afin de réduire la combustion de l'anode, celle-ci est recouverte d'une couche d'aluminium réalisée par pulvérisation de métal liquide.

Les cathodes, dont les durées de vie atteignent de 8 à 10 ans, sont réalisées à partir d'antracite calciné ou de graphite recyclé. La cuisson a lieu à 1 100°C. Les éléments constituant la cathode (0,7 x 0,5 x 3,3 m) sont liés entre eux par des joints en pâte carbonée qui cuisent lors du démarrage des cuves.

Électrodes pour fours à arc : production mondiale : 1 million de t/an. L'arc électrique produit entre les électrodes apporte la chaleur destinée à fondre la charge du four (dans ce cas l'arc se forme entre les électrodes et le produit à fondre) ou à réduire la charge (dans ce cas, les électrodes s'enfoncent dans la charge).

- Fours à fusion : pour la production d'acier (25 % de la consommation totale d'électrodes), de réfractaires électrofondus, d'abrasifs (corindon...).
- Fours à réduction : électrometallurgie pour produire les ferro-alliages, le silicium, le carbure de calcium, le phosphore...

Consommations : 100 kg/t de silicium, 30 kg/t de phosphore, 4 à 5 kg/t d'acier.

Les électrodes pour les fours à fusion ont subi la graphitisation. Les électrodes pour les fours à réduction sont seulement cuites à 1 000-1 150°C.

Autres utilisations :

- Balais pour moteurs électriques et générateurs : le graphite assure le contact électrique et autolubrifie la surface métallique.
- Creusets de hauts fourneaux : sont constitués de plus de 1 000 t de blocs de carbone, à base d'antracite calciné, cuits à 1 100°C.
- Moules : les métaux, les verres, les scories ne mouillent pas le graphite. Les moules en graphite sont utilisés pour mouler des pièces de verrerie, pour souder des rails par aluminothermie grâce à l'excellente tenue aux chocs thermiques du graphite.
- Tuyères : pour missiles tactiques, fusée Ariane, tubes d'injection de diazote dans les bains en fusion d'alliages légers.
- Anticathodes : utilisées dans les tubes à rayons X de radiologie. Elles sont en graphite revêtu de tungstène par dépôt chimique en phase vapeur ou par brasage d'une feuille mince. Elles tournent à 12 à 15 000 tours/min. Le graphite permet d'évacuer la chaleur engendrée par l'impact des électrons et limiter les effets liés à la force centrifuge (faible masse volumique du carbone).
- Génie chimique : dans les échangeurs de température, dans les appareillages de synthèse de HCl ; les pompes, les colonnes, les évaporateurs... La résistance à la corrosion du graphite est meilleure que celle de la plupart des métaux (sauf Ta, Ti, Zr). La porosité du graphite est éliminée par imprégnations secondaire à l'aide de résines (phénoliques ou furaniques qui sont polymérisées "in situ") ou de pyrocarbone.
- Nucléaire : les réacteurs de la filière graphite-gaz, actuellement, en France, arrêtés ou en cours d'arrêt, contiennent 3 000 t de graphite par réacteur. Après le démantèlement de ces centrales, le graphite sera incinéré en lit fluidisé. Une installation pilote est en cours de fonctionnement au Creusot.